

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 12 MARS 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

**Best Available Copy**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>18 JUL. 2002</b> LIEU <b>INPI</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0209 086</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>18 JUL. 2002</b>		<b>21</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Anne-Claire HONORE KODAK INDUSTRIE Département Brevets CRT - Zone Industrielle 71102 CHALON SUR SAONE Cédex	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 82641			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)  PROCÉDE POUR PRÉPARER UN POLYMÈRE D'ALUMINOSILICATE HYBRIDE ET POLYMÈRE OBTENU PAR CE PROCÉDE			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		EASTMAN KODAK COMPANY	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse		343 State Street	
Rue			
Code postal et ville		ROCHESTER, New York 14650-2201	
Pays		Etats-Unis d'Amérique	
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

RÉMISE DES PIÈCES DATE <b>18 JUIL. 2002</b> LIEU N° D'ENREGISTREMENT <b>0209086</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		82641	
<b>6</b> MANDATAIRE			
Nom		HONORE	
Prénom		Anne-Claire	
Cabinet ou Société		KODAK INDUSTRIE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 9121	
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle	
	Code postal et ville	71102	CHALON SUR SAONE Cédex
N° de téléphone (facultatif)		03 85 99 71 43	
N° de télécopie (facultatif)		03 85 99 10 11	
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7</b> INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8</b> RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9</b> RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10</b> SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Anne-Claire HONORE - Mandataire 		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

## PROCEDE POUR PREPARER UN POLYMERE D'ALUMINOSILICATE HYBRIDE ET POLYMERE OBTENU PAR CE PROCEDE

La présente invention concerne un procédé pour préparer un polymère d'aluminosilicate hybride ainsi que le polymère obtenu par ce procédé.

5 On connaît déjà des polymères d'aluminosilicate inorganiques sous différentes formes. On connaît par exemple des polymères d'aluminosilicate sous forme fibreuse, tels que l'imogolite. L'imogolite est un aluminosilicate filamenteux, tubulaire et cristallisé, présent à l'état naturel impur dans les cendres volcaniques et dans certains sols; il a été décrit pour la première fois par Wada  
10 dans J. Soil Sci. 1979, 30(2), 347-355. L'imogolite peut aussi être synthétisé avec différents degrés de pureté par différentes méthodes. Un procédé d'obtention d'un gel d'imogolite à haut degré de pureté est décrit dans la demande de brevet EP-A-1 112 959. Ce procédé consiste à traiter un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium avec un alcali aqueux à un pH entre 4 et 6,5, en maintenant la  
15 concentration molaire en aluminium entre  $5 \cdot 10^{-4}$  et  $10^{-2}$  M et le rapport molaire Al/Si entre 1 et 3, puis à chauffer le mélange obtenu en présence de groupes silanol pendant une période suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate fibreux et à éliminer les ions résiduels du milieu réactionnel.

On connaît également des polymères inorganiques d'aluminosilicate  
20 sous forme de particules sphériques. Le brevet US-A-6 254 845 décrit un procédé de préparation de sphères creuses de polymères d'aluminosilicate amorphe. Ce procédé consiste à mélanger à vitesse élevée un composé à base de silicium (0,01 à 1 mol/l) avec un composé d'aluminium (0,01 à 1 mol/l) pour former une suspension comprenant des particules de précurseur et un sel en solution (sous-  
25 produit), à éliminer une partie dudit sel en solution et à soumettre les particules de précurseur à un traitement thermique de manière à obtenir un matériau poreux sous forme de sphères creuses d'aluminosilicate. Ce matériau poreux peut être utilisé dans les déodorants, les absorbeurs d'humidité ou dans les microcapsules des médicaments.

30 La présente invention propose un nouveau procédé de préparation d'un polymère d'aluminosilicate hybride ainsi qu'un nouveau polymère

d'aluminosilicate hybride pouvant être obtenu par ce procédé. L'introduction de fonctions, en particulier de fonctions organiques dans le polymère d'aluminosilicate inorganique permet d'obtenir un polymère d'aluminosilicate hybride présentant de nouvelles propriétés par rapport aux polymères d'aluminosilicates inorganiques connus.

Le procédé selon la présente invention pour préparer un polymère d'aluminosilicate hybride, comprend les étapes suivantes:

- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dont le silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate hybride; et
- c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

Dans toute la présente description, l'expression "substituant non hydrolysable" désigne un substituant qui ne se sépare pas de l'atome de silicium au cours du procédé et en particulier à l'occasion du traitement avec l'alcali aqueux. De tels substituants sont par exemple l'hydrogène, le fluor ou un groupe organique. Au contraire l'expression "substituant hydrolysable" désigne un substituant éliminé par hydrolyse dans les mêmes conditions.

Dans ce qui suit, l'expression "alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium modifié" désigne un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dans lequel l'atome d'aluminium ne porte que des substituants hydrolysables et l'atome

de silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable.

De même, l'expression " précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié" désigne un précurseur obtenu par hydrolyse d'un mélange de  
5 composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable. C'est ce substituant non hydrolysable que l'on va retrouver dans le matériau polymère d'aluminosilicate hybride de la présente invention.

D'une manière plus générale, un composé "non modifié" est un  
10 composé qui ne comporte que des substituants hydrolysables et un composé "modifié" est un composé qui comporte un substituant non hydrolysable.

L'étape c) peut être réalisée selon différents procédés connus en soi, tels que le lavage ou la diafiltration.

La présente invention concerne également le matériau polymère  
15 d'aluminosilicate hybride susceptible d'être obtenu par le procédé défini ci-dessus. Ce nouveau polymère présente une structure amorphe démontrée par diffraction d'électrons. Ce matériau est caractérisé en ce qu'il présente un spectre Raman comprenant dans la zone spectrale  $200-600\text{ cm}^{-1}$  une bande large située à  $250 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ , une bande large et intense située à  $359 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ , un épaulement situé à  $407 \pm$   
20  $7\text{ cm}^{-1}$ , et une bande large située à  $501 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que les bandes correspondant au substituant non hydrolysable du silicium, les bandes liées au substituant non hydrolysable pouvant se juxtaposer aux autres bandes, le spectre Raman étant réalisé sur le matériau obtenu après l'étape b) et avant l'étape c).

D'autres caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description  
25 qui suit, faite en référence aux dessins dans lesquels:

la figure 1 représente un spectre obtenu par spectrographie Raman d'un polymère d'aluminosilicate inorganique correspondant à de l'imogolite,

la figure 2 représente schématiquement un dispositif pour la réalisation des étapes a) et b) du procédé selon l'invention, et

les figures 3 à 8 représentent des spectres obtenus par spectrographie Raman de polymères d'aluminosilicate hybrides selon la présente invention.

Selon un mode de réalisation du procédé selon la présente invention, le précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié est formé in situ en mélangeant en milieu aqueux (i) un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium, (ii) au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium non modifiés et (iii) au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium modifiés.

Le radical alcoxyde du composé d'aluminium ou du composé de silicium modifié ou non contient de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, tel que méthoxyde, éthoxyde, n-propoxyde, i-propoxyde.

De préférence, on utilise un sel d'aluminium, tel qu'un halogénure (par exemple chlorure ou bromure), un perhalogénate, un sulfate, un nitrate, un phosphate ou un carboxylate. Un halogénure d'aluminium, tel que le chlorure, est particulièrement préféré.

De préférence, les composés de silicium sont utilisés sous la forme d'alcoxydes.

On peut utiliser un seul alcoxyde de silicium non modifié ou un mélange d'alcoxydes de silicium non modifiés, ou un seul chloroalcoxyde de silicium non modifié ou un mélange de chloroalcoxydes de silicium non modifiés, ou un mélange d'alcoxydes et de chloroalcoxydes de silicium non modifiés. De même, on peut utiliser un seul alcoxyde de silicium modifié ou un mélange d'alcoxydes de silicium modifiés, ou un seul chloroalcoxyde de silicium modifié ou un mélange de chloroalcoxydes de silicium modifiés, ou un mélange d'alcoxydes et de chloroalcoxydes de silicium modifiés.

De préférence, on réalise un mélange (i) d'un halogénure d'aluminium et (ii) d'un mélange comprenant au moins un alcoxyde de silicium non modifié et au moins un alcoxyde de silicium modifié.

Un alcoxyde de silicium non modifié peut être représenté par la formule  $\text{Si}-(\text{OR})_4$ , et un alcoxyde de silicium modifié peut être représenté par la formule  $\text{R}'\text{-Si}-(\text{OR})_3$ ,

où R représente un groupe alkyle comprenant 1 à 5 atomes de carbone

5 R' représente H, F, ou un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, substitué ou non, comprenant 1 à 8 atomes de carbone, par exemple un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, 3-chloropropyle, ou un groupe vinyle.

De préférence, l'alcoxyde de silicium non modifié est l'orthosilicate de tétraméthyle ou de tétraéthyle, et l'alcoxyde de silicium modifié est le  
10 méthyltriéthoxysilane ou le vinyltriéthoxysilane.

Le rapport alcoxyde de silicium non modifié/alcoxyde de silicium modifié est compris entre 0,1 et 10 en moles de silicium, et est de préférence voisin de 1.

Dans la pratique, on réalise tout d'abord le mélange alcoxyde de  
15 silicium non modifié/alcoxyde de silicium modifié, pur ou dilué dans un co-solvant tel qu'un alcool. Ledit alcool est de préférence de l'éthanol, utilisé en quantité suffisante pour obtenir un mélange limpide et homogène une fois les composés de silicium mélangés au composé d'aluminium. Puis, on ajoute ce mélange au sel d'aluminium en solution aqueuse, sous agitation, à température  
20 ordinaire entre 15°C et 35°C, de préférence entre 20°C et 25°C, jusqu'à obtenir un mélange limpide et homogène. On obtient ainsi un précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié. Le temps d'agitation varie entre 10 et 240 minutes, et est de préférence égal à 120 minutes.

Selon l'étape a) du procédé selon l'invention, le précurseur ou un  
25 alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium modifié est ensuite mis en contact avec un alcali aqueux, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6, et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3. Avantageusement, la concentration en aluminium est comprise entre  $1,4 \times 10^{-2}$  et 0,3 mol/l et de manière encore plus  
30 préférée entre  $4,3 \times 10^{-2}$  et 0,3 mol/l. De préférence, le rapport Al/Si molaire est compris entre 1 et 2.



De préférence, on utilise une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, de potassium, ou de lithium, d'une concentration comprise 0,5M et 3M, et de préférence égale à 3M. L'alcali peut également se trouver sous forme d'une solution hydroalcoolique.

5 L'alcali est ajouté au précurseur ou à l'alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium modifié à une vitesse de préférence comprise entre 50 et 650 mmoles/heure.

Selon l'invention, l'addition de l'alcali lors de l'étape a) s'effectue en présence de groupes silanol. Ces groupes peuvent être fournis par des particules ou  
10 des billes de verre ou de silice (laine de verre), qui présentent des groupes hydroxy superficiels. Lorsque le volume de liquide à traiter devient important, il peut être souhaitable d'augmenter la quantité de billes. Le diamètre des billes peut être compris entre 0,2 et 5 mm et de préférence entre 1 et 3 mm. Pour simplifier la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, la préparation du précurseur mixte  
15 d'aluminium et de silicium peut également s'effectuer en présence de groupes silanol, par exemple en faisant circuler le mélange sur un lit de billes de verre.

Après l'ajout de l'alcali, l'étape b) du procédé selon l'invention consiste à agiter le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère  
20 d'aluminosilicate hybride.

Ensuite, l'étape c) du procédé selon l'invention consiste à éliminer du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b), tels que les ions résiduels provenant essentiellement de l'alcali utilisé lors de l'étape a). L'élimination des ions résiduels peut s'effectuer par lavage par sédimentations  
25 successives ou par diafiltration. Le matériau polymère d'aluminosilicate hybride selon l'invention résultant de l'étape c) peut ensuite être concentré par centrifugation ou par nanofiltration. L'introduction de substituants non hydrolysables, tels que des fonctions organiques, permet de donner par exemple un caractère organophile aux polymères d'aluminosilicates hybrides selon la présente  
30 invention.

Dans un premier mode de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 2,3. Le pH est dans ce cas maintenu entre 4 et 5, et de préférence entre 4,2 et 4,3. On applique ensuite l'étape b) telle  
5 que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention sous forme de dispersion. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration.

Dans un deuxième mode de mise en oeuvre du procédé selon  
10 l'invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par  
15 nanofiltration, le matériau polymère d'aluminosilicate ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique ou un mélange des deux.

Dans un troisième mode de mise en oeuvre, le procédé selon l'invention comprend une étape d) supplémentaire, après l'étape b) et avant l'étape  
20 c). Ladite étape d) consiste à ajouter en quelques minutes une quantité supplémentaire d'alcali aqueux pour atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a). On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par  
25 diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, le matériau polymère d'aluminosilicate ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide chlorhydrique. L'étape c) peut également s'effectuer par lavage à l'eau osmosée par sédimentations successives, suivie d'une concentration par centrifugation.

Le matériau polymère d'aluminosilicate hybride selon la présente  
30 invention résultant de l'étape c) suivie d'une concentration, se présente sous la forme d'un gel physique. Le rapport molaire Al/Si est compris entre 1 et 3,6. Une

lyophilisation subséquente permet d'obtenir le polymère d'aluminosilicate hybride selon l'invention sous forme solide.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

5 **Exemple 1 (comparatif)**

On prépare de l'imogolite, polymère d'aluminosilicate fibreux, selon le procédé décrit dans la demande de brevet EP-A-1 112 959.

A 100 l d'eau osmosée, on ajoute 364,5 g d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1,51 mole), puis 127,7 g d'orthosilicate de tétraméthyle (0,84 mole). On obtient une  
10 solution transparente qu'on agite pendant 30 minutes. On fait circuler le mélange réactionnel au travers d'un lit de billes de verre d'un diamètre de 2 mm (Prolabo) au moyen d'une pompe d'un débit de 10 l/min. On ajoute 3,46 l de NaOH 1M en 2h au moins. Le milieu réactionnel devient trouble. On agite pendant 3 heures. Le milieu devient limpide. On déconnecte alors la pompe. On ajoute ensuite 1,063 l  
15 de NaOH 1M. Un précipité blanc se forme. On laisse décanter pendant une nuit, puis on élimine la liqueur surnageante. Il reste environ 30 litres de produit. On ajoute au précipité 0,6 l d'un mélange 50/50 en volume de HCl, 1M et d'acide acétique, 2M. On agite pendant 6 heures. Le mélange devient limpide et présente un pH de 4,0. On ajoute alors 146 litres d'eau osmosée. Le volume final  
20 correspond à 176 litres. La solution est prête pour la phase de maturation: on laisse reposer cette solution dans un récipient en matière plastique inerte (polypropylène) pendant 10 jours à température ambiante (20°C environ). Ensuite, on chauffe le mélange à 96°C en agitant pendant 24 heures dans un réacteur en inox. On concentre ensuite le milieu réactionnel par ultrafiltration sur une membrane  
25 Amicon 100 K. On obtient un polymère d'aluminosilicate inorganique fibreux de type imogolite, démontré par diffraction d'électrons. Le spectre Raman de ce polymère est représenté figure 1.

Dans tous les exemples décrits, on utilise, pour obtenir les spectres Raman, un spectromètre Raman Bruker RFS 100 (longueur d'onde excitatrice par  
30 laser: 1064nm, puissance 800 mW, 512 scans). L'acquisition des spectres est faite en mode réflexion (180°) à l'aide d'un objectif à miroir héli-cylindrique. Les

échantillons sont analysés sous forme solide (obtenue par lyophilisation) sans préparation particulière. On privilégie le spectre Raman au spectre infra rouge, car les matériaux selon l'invention sont riches en eau et le spectre infra rouge du matériau est alors masqué par l'eau. Ce problème n'apparaît pas avec la

5 technologie des spectres Raman. Les matériaux qui présentent la même signature Raman appartiennent à la même famille.

### Exemple 2 (invention)

En référence à la figure 2, on verse dans un réacteur (10) en matière plastique (polypropylène) 100 l d'eau osmosée. On ajoute 4,53 moles d' $\text{AlCl}_3$ ,  
 10  $6\text{H}_2\text{O}$ . Séparément, on prépare un mélange d'orthosilicate de tétraéthyle et de méthyltriéthoxysilane en quantité correspondant à 2,52 moles de silicium et de manière à avoir un rapport orthosilicate de tétraéthyle/méthyltriéthoxysilane égal à 1 en moles de silicium. On ajoute ce mélange à la solution de chlorure d'aluminium. On agite le mélange obtenu et on le fait circuler simultanément au

15 travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre (11) de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe (12) ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié dure 120 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on ajoute au contenu du réacteur (10) 10,5 moles de NaOH 3M en quatre heures. La concentration en aluminium est

20 égale à  $4,3 \times 10^{-2}$  mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 2,31. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on agite le mélange pendant 48 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verre. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate hybride selon la présente invention sous forme de

25 dispersion. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à effectuer une préconcentration d'un facteur 3 par nanofiltration, puis une diafiltration sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m<sup>2</sup>) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant

30 environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate hybride organique-inorganique selon l'invention.

**Exemple 3 (invention)**

A 75 l d'eau osmosée on ajoute 15 moles d' $\text{AlCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ , puis 3,5 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre. Séparément, on prépare un mélange d'orthosilicate de tétraéthyle et de méthyltriéthoxysilane en quantité correspondant à 8,34 moles de silicium et de manière à avoir un rapport orthosilicate de tétraéthyle/méthyltriéthoxysilane égal à 1 en moles de silicium. On ajoute ce mélange à la solution de chlorure d'aluminium. On agite le mélange obtenu très énergiquement. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié dure 20 minutes jusqu'à obtenir un milieu limpide et homogène. Ensuite, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on ajoute au milieu réactionnel 45 moles de NaOH dissoutes dans 75 litres d'eau osmosée, et ceci en 30 minutes. Le milieu réactionnel se trouble. La concentration en aluminium est égale à 0,1 mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 3. Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on agite le mélange pendant 15 minutes. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate hybride selon la présente invention sous forme de suspension. La figure 3 représente le spectre Raman de ce polymère que l'on a lyophilisé pour obtenir sa signature Raman. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à ajouter 676 g de HCl 37% préalablement étendu à 5 litres, et à agiter 150 minutes pour obtenir une dispersion du polymère d'aluminosilicate selon l'invention. La dispersion est ensuite diafiltrée sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de  $6\text{ m}^2$ ) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate hybride organique-inorganique selon l'invention.

**Exemple 4 (invention)**

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 1,51 moles d' $\text{AlCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ . Séparément, on prépare un mélange d'orthosilicate de tétraéthyle et de vinyltriéthoxysilane en quantité correspondant à 0,84 moles de silicium et de manière à avoir un rapport orthosilicate tétraéthyle/méthyltriéthoxysilane égal à 1 en moles de silicium. On ajoute ce mélange à la solution de chlorure d'aluminium.

On agite le mélange obtenu et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié dure 120 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on ajoute au précurseur 3,5 moles de NaOH 1M en deux heures. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on agite le mélange pendant 15 à 20 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verres. Puis, selon l'étape d) du procédé selon l'invention, on rajoute 1,03 moles de NaOH 1M en 10 minutes. La concentration en aluminium est égale à  $1,4 \times 10^{-2}$  mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 3. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate hybride selon la présente invention sous forme de suspension. La figure 4 représente le spectre Raman de ce polymère que l'on a lyophilisé pour obtenir sa signature Raman. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à laisser sédimenter la suspension de polymère pendant 24 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Ce sédiment est lavé à l'eau osmosée par sédimentations successives jusqu'à obtenir un taux de sodium dans le surnageant inférieur à 10 ppm. Puis le sédiment est centrifugé jusqu'à obtenir un gel contenant environ 4% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention. Le gel obtenu est lyophilisé (20 mT, -50°C) jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le matériau polymère d'aluminosilicate hybride organique-inorganique selon l'invention sous forme de poudre. La poudre peut être remise en dispersion par ajout d'eau et d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation mécanique.

#### 25 Exemple 5 (invention)

On reproduit l'exemple 4 mais en remplaçant l'orthosilicate de tétraéthyle et le vinyltriéthoxysilane par l'orthosilicate de tétraméthyle et le vinyltriméthoxysilane respectivement. On obtient le même spectre Raman que celui obtenu à l'exemple 4. (voir Figure 5)

**Exemple 6 (invention)**

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 4,53 moles d' $\text{AlCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ .

Séparément, on prépare un mélange d'orthosilicate de tétraéthyle et de méthyltriéthoxysilane en quantité correspondant à 2,52 moles de silicium et de  
 5 manière à avoir un rapport orthosilicate de tétraéthyle/méthyltriéthoxysilane égal à 1 en moles de silicium. On ajoute ce mélange à la solution de chlorure d'aluminium. On agite le mélange obtenu et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre (11) de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe (12) ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du  
 10 précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié dure 120 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on ajoute 10,5 moles de NaOH 3M en quatre heures. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on agite le mélange pendant 24 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verre. Puis, selon l'étape d) du procédé  
 15 selon l'invention, on rajoute 3,09 moles de NaOH 3M en 10 minutes. La concentration en aluminium est égale à  $4,3 \times 10^{-2}$  mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 3. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate hybride selon la présente invention sous forme de suspension. La figure 6 représente le spectre Raman de ce polymère que l'on a lyophilisé pour  
 20 obtenir sa signature Raman.

L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à laisser sédimenter la suspension de polymère obtenue pendant 24 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Puis on ajoute à ce sédiment 2 litres d'un mélange HCl/ $\text{CH}_3\text{COOH}$  M/2M, pour obtenir une dispersion du polymère d'aluminosilicate  
 25 selon l'invention. La dispersion est ensuite diafiltrée sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de  $6 \text{ m}^2$ ) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. Puis on concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention. Le gel obtenu est  
 30 lyophilisé (20 mT,  $-50^\circ\text{C}$ ) jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le matériau polymère d'aluminosilicate hybride organique-inorganique selon

l'invention sous forme de poudre. La poudre peut être remise en dispersion par ajout d'eau et d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation mécanique.

#### Exemple 7 (invention)

5                   A 10 l d'eau osmosée on ajoute 0,45 moles d' $\text{AlCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ .  
Séparément, on prépare un mélange d'éthanol (44,6 g), d'orthosilicate de tétraéthyle et de n-butyltriméthoxysilane en quantité correspondant à 0,25 moles de silicium et de manière à avoir un rapport orthosilicate tétraéthyle/n-butyltriméthoxysilane égal à 1 en moles de silicium. On ajoute ce mélange à la  
10 solution de chlorure d'aluminium. On agite le mélange obtenu et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 100 g de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié dure 60 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on ajoute au  
15 précurseur 1,05 moles de NaOH 3M en deux heures. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on agite le mélange pendant 24 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verres. Puis, selon l'étape d) du procédé selon l'invention, on rajoute 0,3 moles de NaOH 3M en 5 minutes. La concentration en aluminium est égale à  $4,3 \times 10^{-2}$  mol/l,  
20 le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 3. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate hybride selon la présente invention sous forme de suspension. La figure 7 représente le spectre Raman de ce polymère que l'on a lyophilisé pour obtenir sa signature Raman. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à laisser sédimenter la suspension de polymère pendant 24  
25 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Ce sédiment est lavé à l'eau osmosée par sédimentations successives jusqu'à obtenir un taux de sodium dans le surnageant inférieur à 10 ppm. Puis le sédiment est centrifugé jusqu'à obtenir un gel contenant environ 4% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention. Le gel obtenu est lyophilisé (20 mT,  $-50^\circ\text{C}$ )  
30 jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le matériau polymère d'aluminosilicate hybride organique-inorganique selon l'invention sous



forme de poudre. La poudre peut être remise en dispersion par ajout d'eau et d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation mécanique.

**Exemple 8 (invention)**

On reproduit l'exemple 7 en utilisant, pour la préparation du  
5 précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié, un mélange d'éthanol (3168 g), d'orthosilicate de tétraéthyle et de 3-chloropropyltriéthoxysilane en quantité correspondant à 0,25 moles de silicium et de manière à avoir un rapport orthosilicate tétraéthyle/3-chloropropyltriéthoxysilane égal à 1 en moles de  
10 silicium. La figure 8 représente le spectre Raman de ce polymère que l'on a lyophilisé pour obtenir sa signature Raman.

**Exemple 9 (invention)**

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 31,3 moles d' $\text{AlCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ .  
Séparément, on prépare un mélange d'orthosilicate de tétraéthyle et de méthyltriéthoxysilane en quantité correspondant à 16,79 moles de silicium et de  
15 manière à avoir un rapport orthosilicate de tétraéthyle/méthyltriéthoxysilane égal à 1 en moles de silicium. On ajoute ce mélange à la solution de chlorure d'aluminium. On agite le mélange obtenu et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur  
20 mixte d'aluminium et de silicium modifié dure 120 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on ajoute au précurseur 70 moles de NaOH 20M en deux heures. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on agite le mélange pendant 15 à 20 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verres. Puis, selon l'étape d) du  
25 procédé selon l'invention, on rajoute 21,5 moles de NaOH 20M en 10 minutes. La concentration en aluminium est égale à 0,3 mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,9 et le rapport alcali/Al est égal à 2,9. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à laisser sédimenter la suspension de  
30 polymère pendant 24 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Ce sédiment est lavé à l'eau osmosée par sédimentations successives

jusqu'à obtenir un taux de sodium dans le surnageant inférieur à 10 ppm. Puis le sédiment est centrifugé jusqu'à obtenir un gel contenant environ 4% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention. Le gel obtenu est lyophilisé (20 mT, -50°C) jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le matériau

5 polymère d'aluminosilicate selon l'invention sous forme de poudre. La poudre peut être remise en dispersion par ajout d'eau et d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation mécanique.

## REVENDICATIONS

1 - Procédé pour préparer un polymère d'aluminosilicate hybride, comprenant les étapes suivantes:

- 5 a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dont le silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant
- 10 un substituant non hydrolysable, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- 15 b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate hybride; et
- c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

20 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'alcali de l'étape a) est choisi parmi le groupe comprenant l'hydroxyde de sodium, de potassium ou de lithium.

25 3 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les groupes silanol sont fournis sous forme de billes de silice ou de verre.

4 - Procédé selon la revendication 3, dans lequel les billes de silice ou de verre présentent un diamètre compris entre 0,2 et 5 mm.

30 5 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel la concentration en aluminium est maintenue entre  $1,4 \times 10^{-2}$  et 0,3 mol/l.

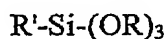
- 6 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel la concentration en aluminium est maintenue entre  $4,3 \times 10^{-2}$  et 0,3 mol/l.
- 5 7 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit rapport molaire alcali/Al est sensiblement égal à 2,3.
- 8 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit rapport molaire alcali/Al est sensiblement égal à 3.
- 10 9 - Procédé selon la revendication 1, comprenant, après l'étape b) et avant l'étape c), une étape d), selon laquelle on ajoute de l'alcali de manière à atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a).
- 15 10 - Procédé selon la revendications 1, dans lequel le précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non
- 20 hydrolysable est un produit résultant du mélange en milieu aqueux (i) d'un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium, (ii) d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium ne comportant que des substituants
- 25 hydrolysables, et (iii) d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium comportant un substituant non hydrolysable.
- 30 11 - Procédé selon la revendication 10, dans lequel ledit précurseur mixte d'aluminium et de silicium est le produit résultant du mélange (i) d'un halogénure d'aluminium et (ii) d'un mélange comprenant au moins un

alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et au moins un alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable.

5 12 - Procédé selon la revendication 11, dans lequel le rapport alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables/alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est compris entre 0,1 et 10 en moles de silicium.

10 13 - Procédé selon la revendication 12, dans lequel le rapport alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables/alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est égal à 1 en moles de silicium.

15 14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, dans lequel l'alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est représenté par la formule



20 où R représente un groupe alkyle comprenant 1 à 5 atomes de carbone  
R' représente H, F, ou un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, substitué ou non, comprenant 1 à 8 atomes de carbone.

25 15 - Procédé selon la revendication 14, dans lequel R' représente un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, 3-chloropropyle, vinyle.

16 - Procédé selon la revendication 15, dans lequel ledit alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est le méthyltriéthoxysilane ou le vinyltriéthoxysilane.

- 17 - Procédé selon la revendication 11, dans lequel ledit alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables est l'orthosilicate de tétraméthyle ou l'orthosilicate de tétraéthyle.
- 5 18 - Matériau susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.
- 10 19 - Matériau selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il présente un spectre Raman comprenant dans la zone spectrale 200-600  $\text{cm}^{-1}$  une bande large située à  $250 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , une bande large et intense située à  $359 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ , un épaulement situé à  $407 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ , et une bande large située à  $501 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ , ainsi que les bandes correspondant au substituant non hydrolysable du silicium, les bandes liées au substituant non hydrolysable pouvant se juxtaposer aux autres bandes, le spectre Raman étant réalisé sur le matériau
- 15 obtenu après l'étape b) et avant l'étape c).

1er dépôt

1/8

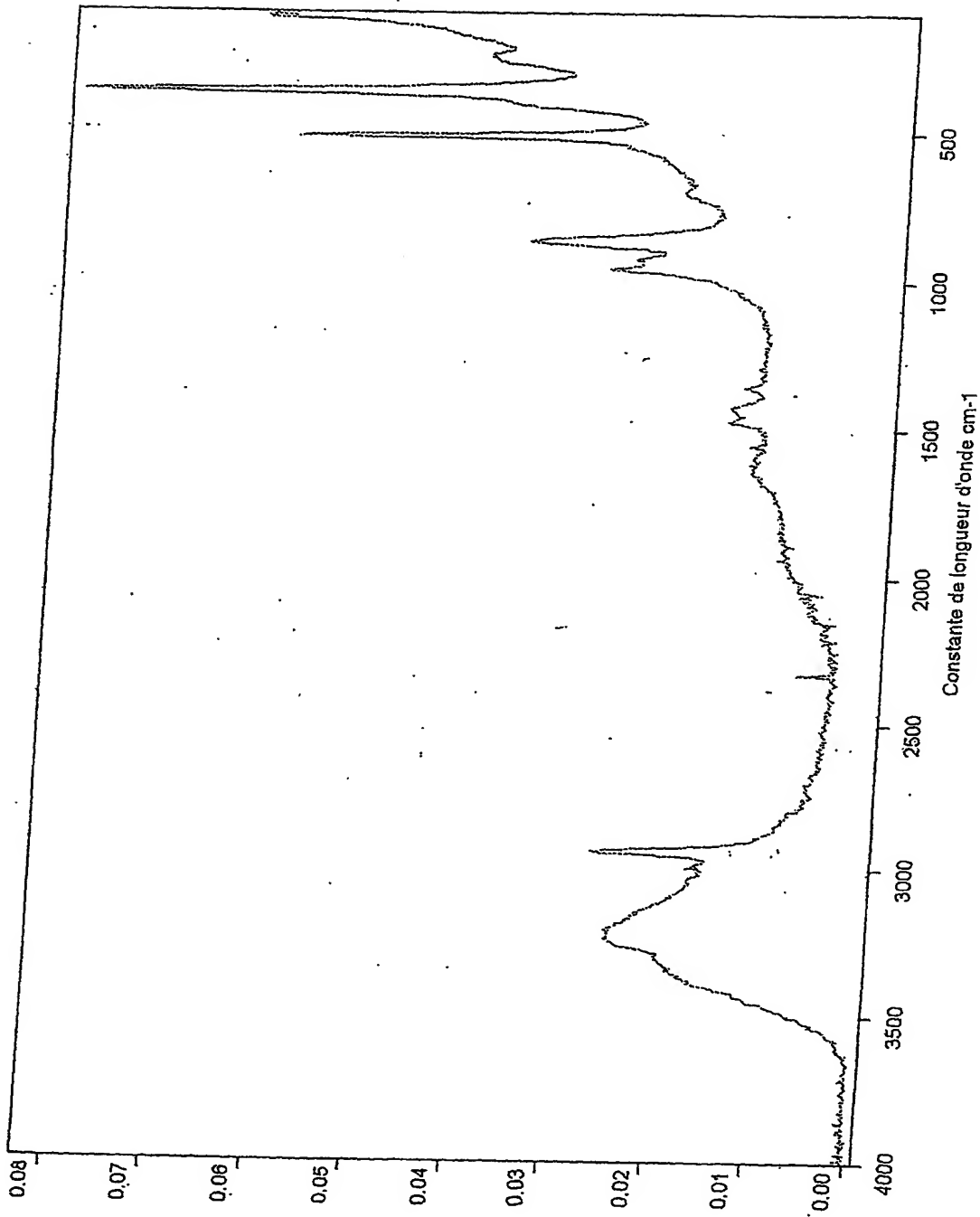


FIG. 1

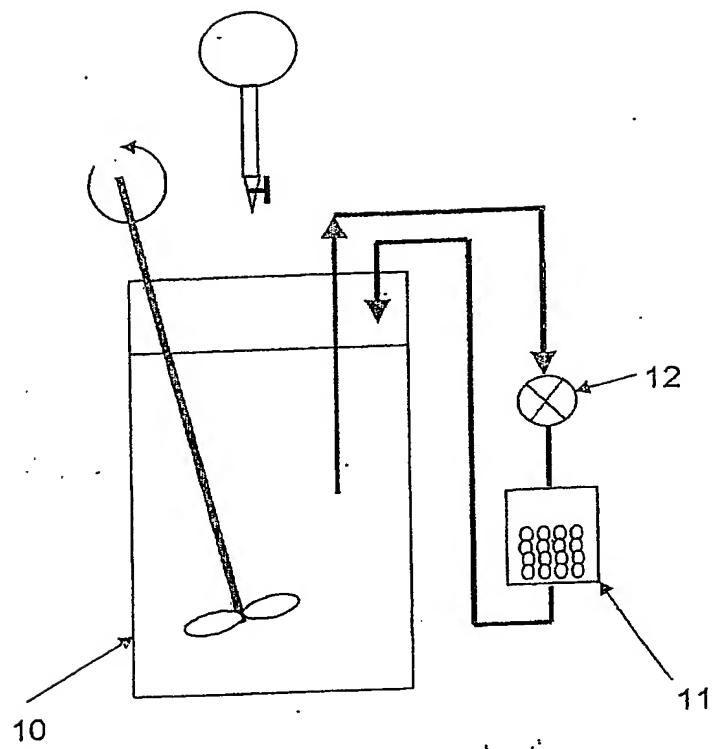


FIG. 2



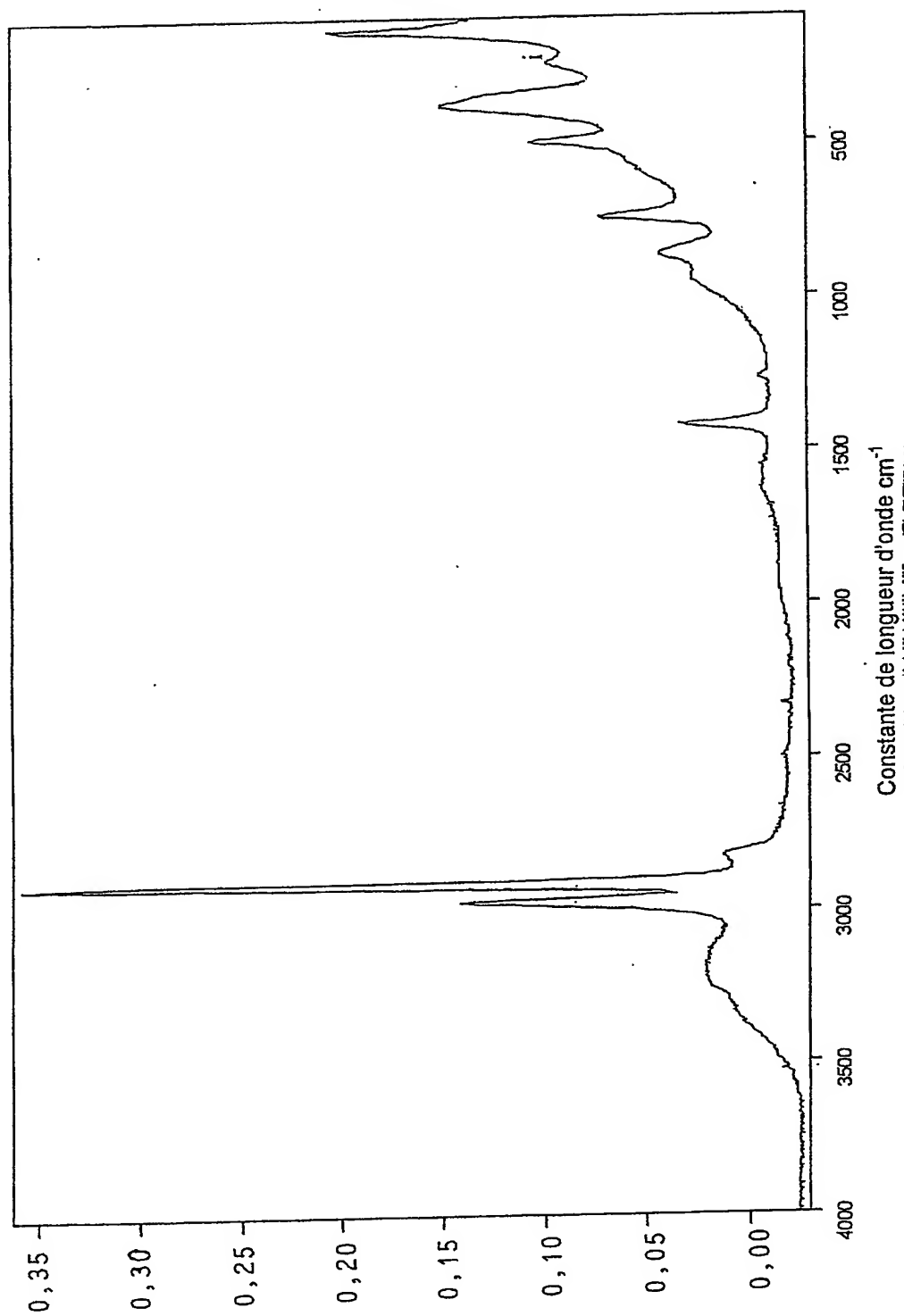


FIG. 3

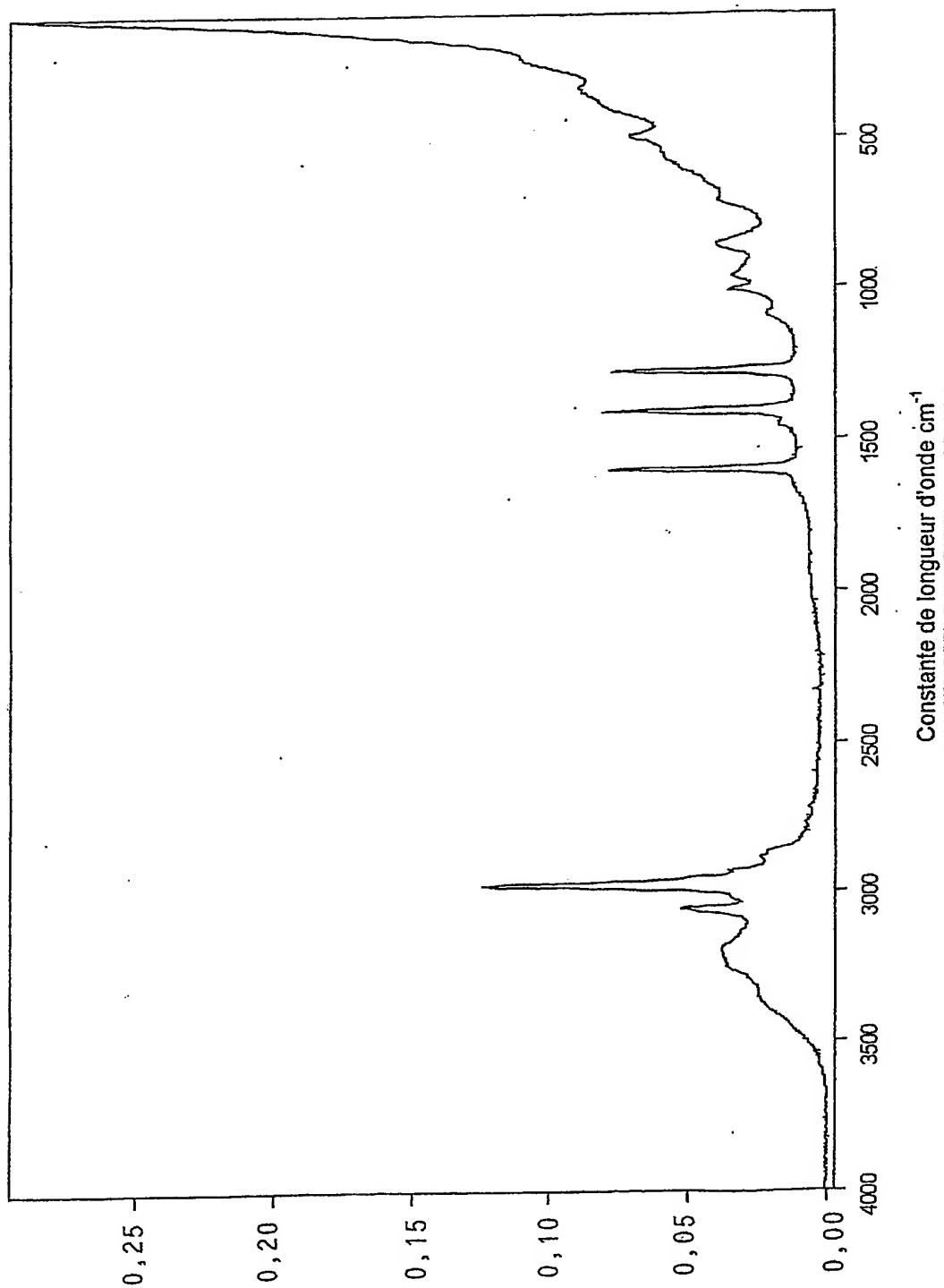


FIG. 4

5/8

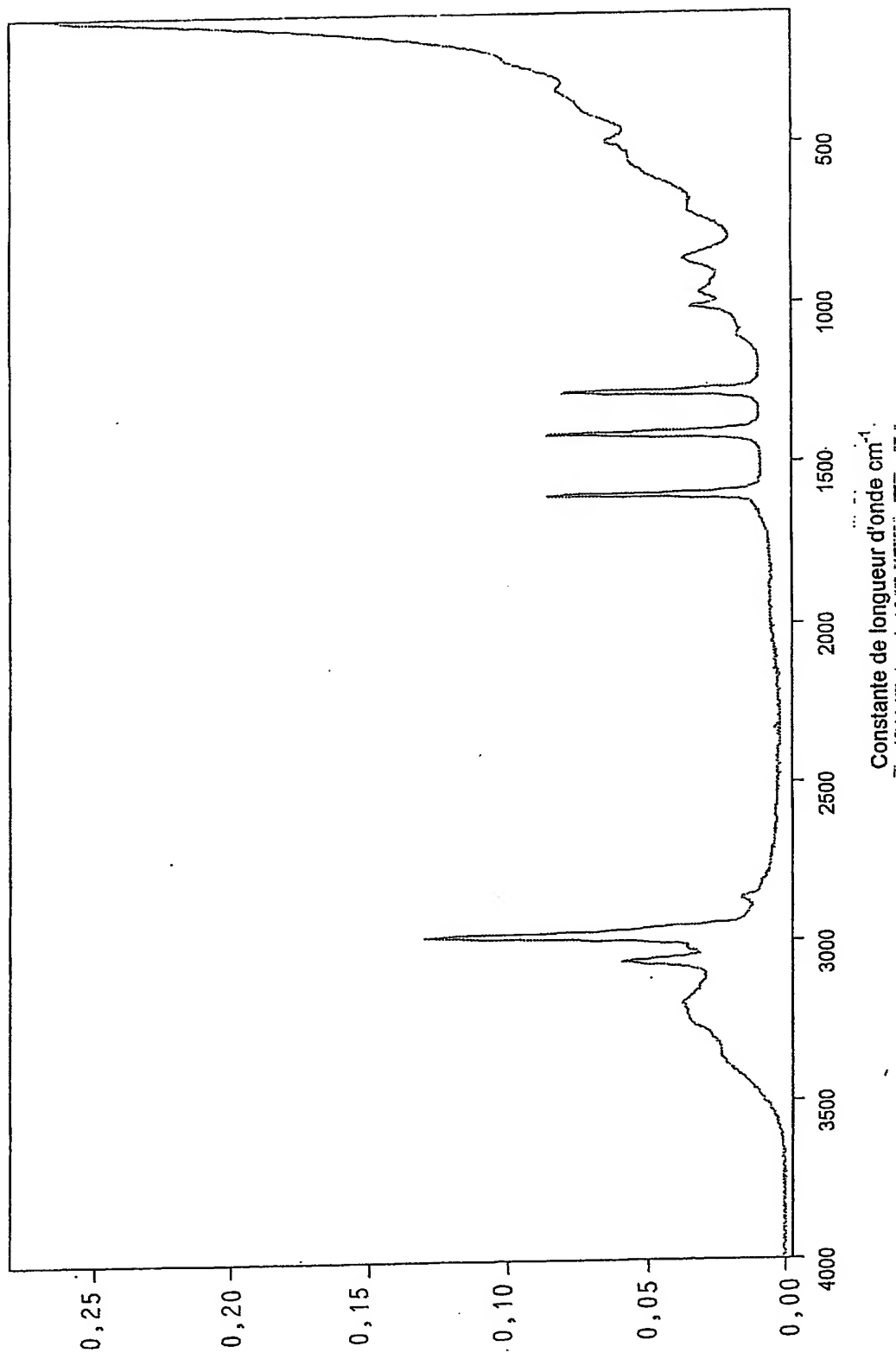


FIG. 5

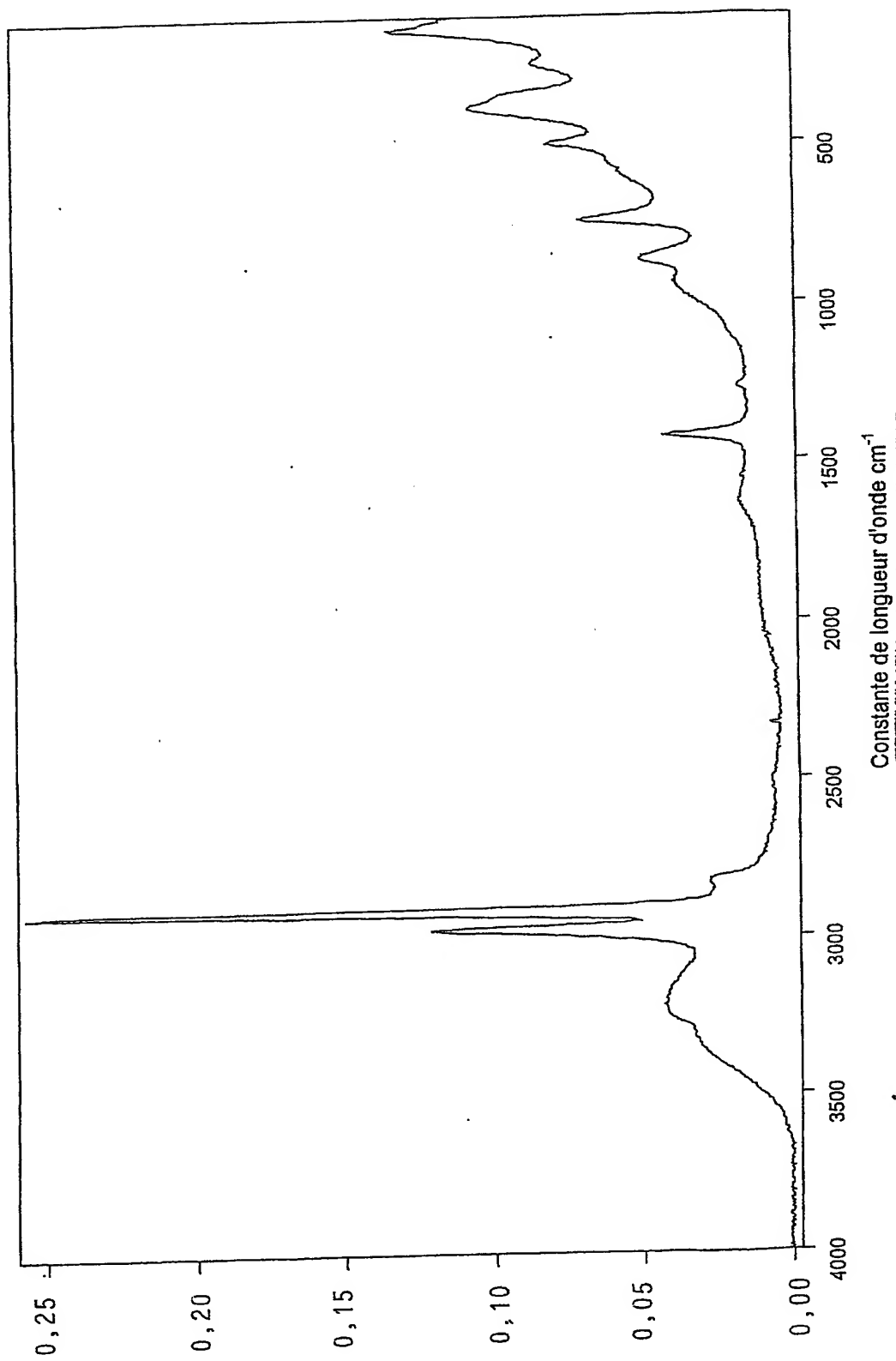


FIG. 6

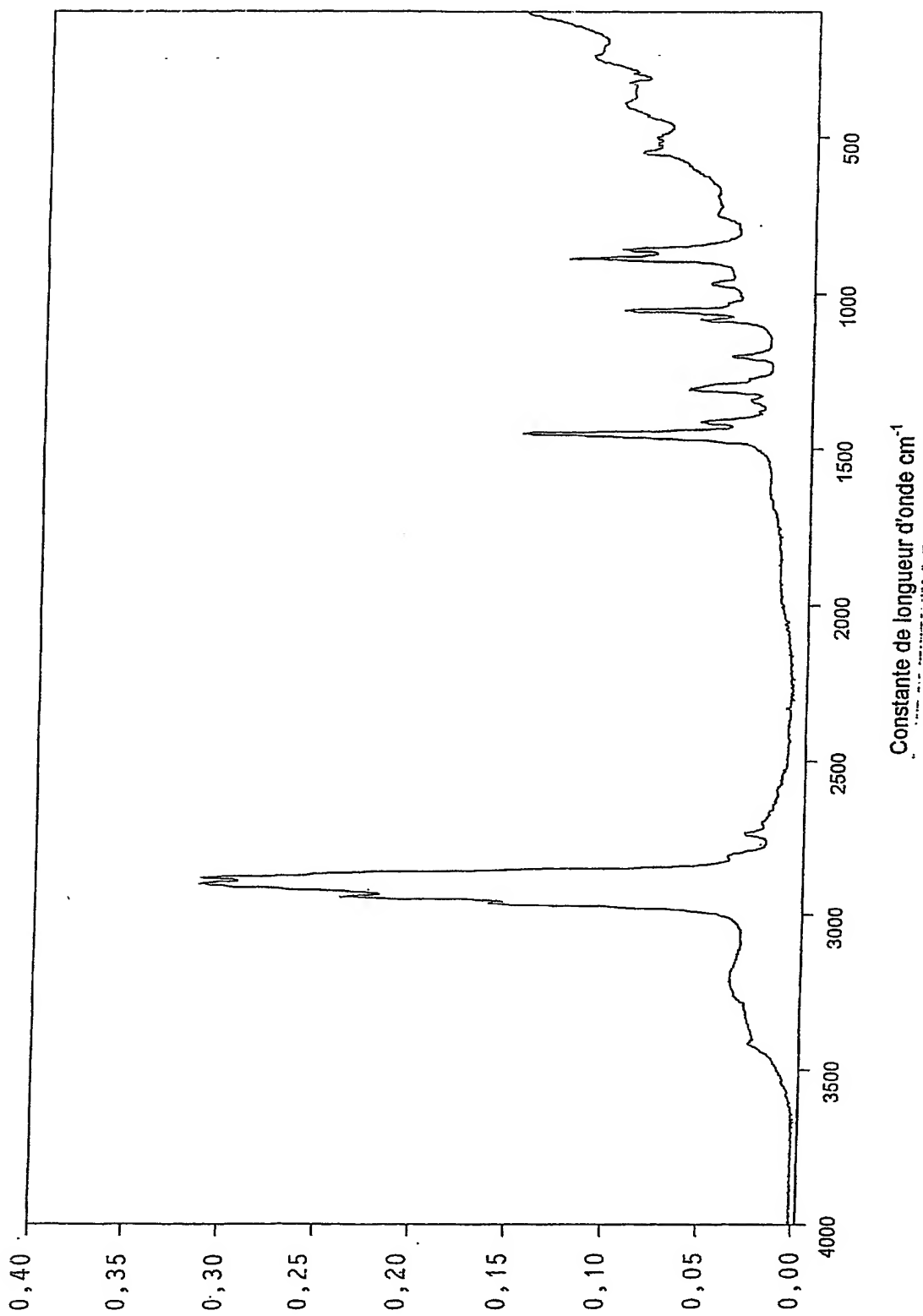
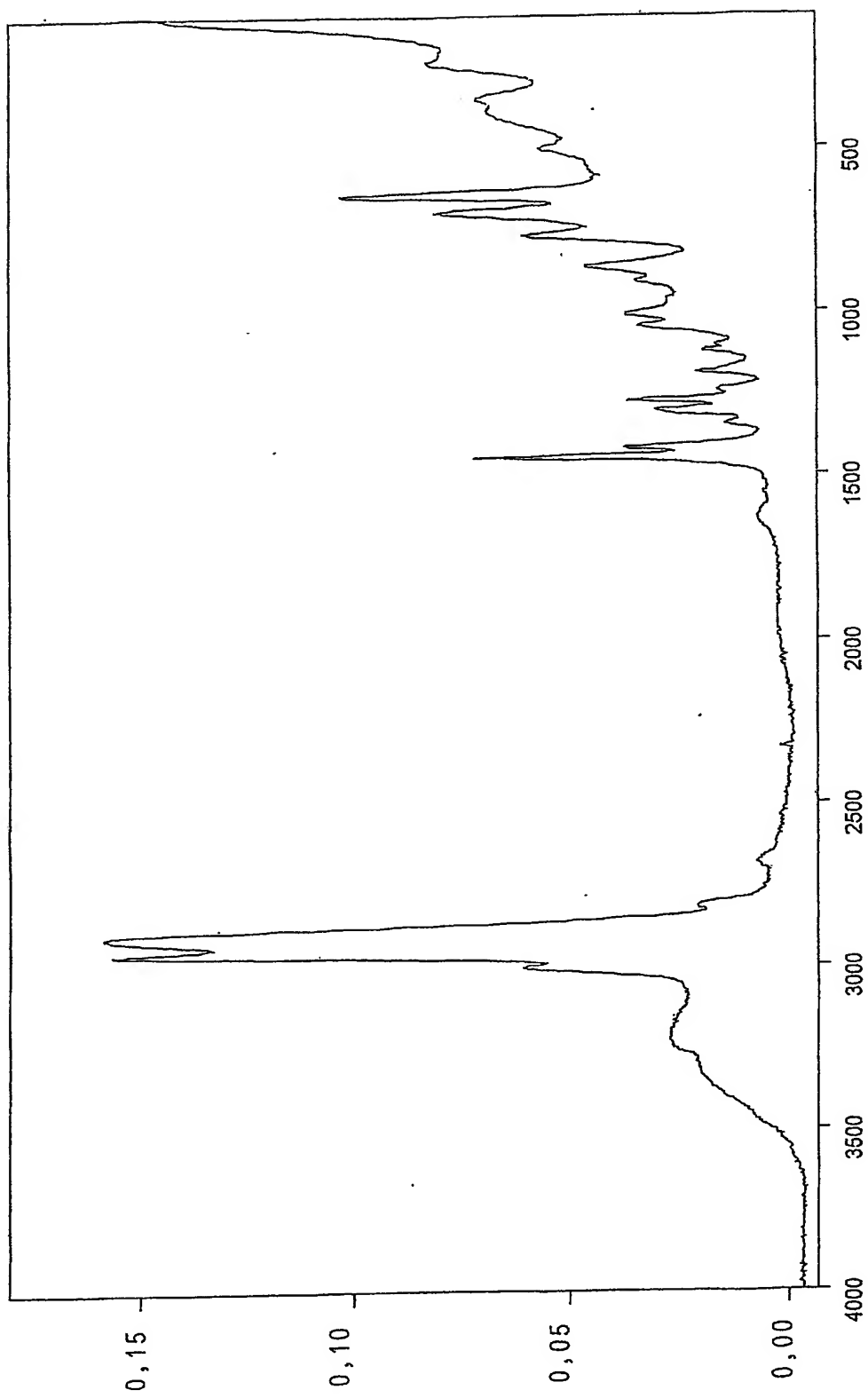


FIG. 7



Constante de longueur d'onde cm<sup>-1</sup>

FIG. 8



## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

00 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		82641	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0209086	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCEDE POUR PREPARER UN POLYMERE D'ALUMINOSILICATE HYBRIDE ET POLYMERE OBTENU PAR CE PROCEDE			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
EASTMAN KODAK COMPANY			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		PONCELET	
Prénoms		Olivier, Jean, Christian	
Adresse	Rue	Département Brevets CRT- Zone Industrielle	
	Code postal et ville	71102	CHALON SUR SAONE Cédex - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE	
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Chalon, le 17 juillet 2002 Anne-Claire HONORE - Mandataire			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**